

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09258446
PUBLICATION DATE : 03-10-97

APPLICATION DATE : 22-03-96
APPLICATION NUMBER : 08093597

APPLICANT : TOSHIBA CHEM CORP;

INVENTOR : KOBAYASHI MIDORI;

INT.CL. : G03F 7/038 G03F 7/004 G03F 7/004 G03F 7/027 H05K 3/28 H05K 3/46

TITLE : PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a halogen-free compsn. preventing the generation of hydrogen bromide as harmful gas at the time of combustion and having improved heat and moisture resistances, adhesion and flame resistance by using a specified amt. of red phosphorus and an inorg. filler.

SOLUTION: This compsn. contains epoxy acrylate resin, epoxy resin, a diluent, a curing agent, a curing accelerator, a sensitizer, red phosphorus and an inorg. filler as essential components and the amt. of the red phosphorus is 0.5-20wt.% of the total amt. of this compsn. The red phosphorus is, e.g. simple red phosphorus; red phosphorus coated with a resin or an inorg. compd. such as aluminum hydroxide, magnesium hydroxide or titanium dioxide or red phosphorus contg. the inorg. compd. in a dispersed state. A mixture of two or more kinds of such components may be used. The inorg. filler is not especially limited. it is, e.g. talc, silica alumina or aluminum hydroxide and a mixture of two or more kinds of such components may be used.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-258446

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 3		G 0 3 F 7/038	5 0 3
	7/004	5 0 1		7/004 5 0 1
		5 0 3		5 0 3
	7/027	5 1 5		7/027 5 1 5
H 0 5 K 3/28			H 0 5 K 3/28	D
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-93597

(22) 出願日 平成8年(1996)3月22日

(71) 出願人 390022415

東芝ケミカル株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

(72) 発明者 花村 賢一郎

埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケミカル株式会社川口工場内

(72) 発明者 子林 みどり

埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケミカル株式会社川口工場内

(74) 代理人 弁理士 諸田 英二

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲンフリーで燃焼時の有害ガスである臭化水素の発生がなく、耐熱性、耐湿性、密着性、難燃性に優れた感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) エポキシアクリレート樹脂、
(B) エポキシ樹脂、(C) 希釈剤、(D) 硬化剤、
(E) 硬化促進剤、(F) 増感剤、(G) 赤リンおよび
(H) 無機充填剤を必須成分とし、全体の樹脂組成物に対して前記(G)の赤リンを0.5~20重量%の割合で含有してなることを特徴とする感光性樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシアクリレート樹脂、
(B) エポキシ樹脂、(C) 希釈剤、(D) 硬化剤、
(E) 硬化促進剤、(F) 増感剤、(C) 赤リンおよび
(H) 無機充填剤を必須成分とし、全体の樹脂組成物に
対して前記(G)の赤リンを0.5~20重量%の割合で含
有してなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線基板
の層間絶縁やソルダーレジスト等として使用されるもの
で、ハロゲン化合物を含まず、耐熱性、耐湿性、密着
性、難燃性に優れた感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】電気・電子部品に要求される難燃規制
は、世界的な環境問題、人体に対する安全性問題への関
心の高まりとともに、低公害性、低毒性、安全性へと
重点が移り、単に燃え難いだけではなく、有毒性ガス、
発煙性の低減が要望されつつある。プリント配線基板用
層間絶縁樹脂やソルダーレジストにおいて、難燃剤とし
て使用されているハロゲン化合物は大部分が臭素系であ
って、テトラブロモビスフェノールAを中心とする誘導
体(臭素化エポキシ樹脂等)が広く使用されているが、
それらに使用される感光性樹脂組成物についても脱ハロ
ゲン化への要求が高まりつつある。非ハロゲン系難燃剤
としては、窒素系、燐系、無機系化合物等が挙げられ、
プリント配線基板用層間絶縁樹脂とした場合、一般的に
窒素系は樹脂硬化への影響、燐系は耐湿性低下等の課題
があり、実用化が困難な現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情
に鑑みてなされたもので、ハロゲンフリーで燃焼時の有
害ガスである臭化水素の発生がなく、耐熱性、耐湿性、
密着性、難燃性に優れたプリント配線基板用層間絶縁樹
脂やソルダーレジストに用いる感光性樹脂組成物を提供
しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目
的を達成しようと鋭意研究を進めた結果、難燃剤として
ハロゲン化合物を使用することなく、赤リンおよび無機
充填剤を用いることによって、上記の目的を達成される
ことを見だし本発明を完成したものである。即ち、本
発明は、(A) エポキシアクリレート樹脂、(B) エポ
キシ樹脂、(C) 希釈剤、(D) 硬化剤、(E) 硬化促
進剤、(F) 増感剤、(C) 赤リンおよび(H) 無機充
填剤を必須成分とし、全体の樹脂組成物に対して前記
(G)の赤リンを0.5~20重量%の割合で含有してなる
ことを特徴とする感光性樹脂組成物である。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】本発明の感光性樹脂組成物の各成分につい

て説明する。

【0007】本発明に用いる(A) エポキシアクリレ
ート樹脂としては、エポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸
を反応させた反応生成物、或いはエポキシ樹脂に不飽和
モノカルボン酸を反応させ、さらに多塩基酸無水物を付
加させた反応生成物であればよく、特に制限されるもの
ではなく広く使用することができる。ここで用いるエポ
キシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、
ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型
エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、多官能エポ
キシ樹脂等が挙げられ、ここで用いる不飽和カルボン酸
としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂
皮酸、ソルビン酸等が挙げられ、またここで用いる多塩
基酸無水物としては、マレイン酸無水物等を挙げられ、
これらのエポキシアクリレート樹脂は、単独または2種
以上混合して使用することができる。

【0008】本発明に用いる(B) エポキシ樹脂とし
ては、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化
合物であればよく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ
樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノ
ールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、多官
能エポキシ樹脂等が挙げられ、特に制限されるものでは
なく広く使用することができる。これらのエポキシ樹脂
は、単独または2種以上混合して使用することができ
る。

【0009】本発明に用いる(C) 希釈剤としては、分
子中に少なくとも2個のエチレン結合を有する不飽和化
合物または有機溶剤等であればよく、特に制限されるも
のではなく広く使用することができる。そして不飽和化
合物と有機溶剤を併用することが望ましい。具体的な不
飽和化合物としては、トリメチロールプロパントリアク
リレート、ヘキサジオールアクリレート、ジアリルフ
タレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルイソフタ
レート等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合
して使用することができる。また、具体的な有機溶剤と
しては、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、
ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレ
ングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコ
ールジアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリ
コールモノアルキルエーテルアセテート類、石油ナフサ等が挙げ
られ、これらは単独または2種以上混合して使用するこ
とができる。

【0010】本発明に用いる(D) 硬化剤としては、通
常エポキシ樹脂の硬化に使用される化合物であればよく
特に制限されるものではない。具体的な硬化剤として、
アミン系としては、ジシアンジアミド、芳香族アミン
等、フェノール樹脂系として、フェノールノボラック樹
脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA型ノ
ボラック樹脂等が挙げられ、これらは単独または2種以

上混合して使用することができる。

【0011】本発明に用いる(E)硬化促進剤としては、通常エポキシ樹脂の硬化促進に使用される化合物であればよく特に制限されるものではない。具体的な硬化促進剤として、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ペンタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。

【0012】本発明に用いる(F)増感剤としては、通常エポキシアクリレート樹脂の光硬化に使用されている化合物であればよく、特に制限されるものではない。具体的な増感剤として、例えば、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、ケタール系、アセトフェノン系、チオキサントン系等のものが挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。

【0013】本発明に用いる(G)赤リンとしては、赤リン単独、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン等の無機化合物を分散もしくはコートした赤リン、樹脂コートした赤リン等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。この赤リンの配合割合は、樹脂組成物全体の0.5~20重量%の割合で含有するように配合することが望ましい。配合割合が0.5重量%未満では、十分な難燃性および密着性が得られず、また、20重量%を超えると電気特性が低下し好ましくない。

【0014】本発明に用いる(H)無機充填剤として、特に制限されるものではなく、具体的なものとして、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。この無機充填剤の配合割合、樹脂組成物全体の10~50重量%の割合で含有するように配合することが望ましい。配合割合が10重量%未満では、十分な難燃性、耐熱性、耐湿性が得られず、また、50重量%を超えると樹脂粘度が増加し、塗布ムラやボイドが発生し、また厚さ不良となり好ましくない。本発明の感光性樹脂組成物は、(A)エポキシアクリレート樹脂、(B)エポキシ樹脂、(C)希釈剤、(D)硬化剤、(E)硬化促進剤、(F)増感剤、(G)赤リンおよび(H)無機充填剤を必須成分とするが、本発明の目的に反しない範囲において、必要に応じて着色顔料、消泡剤、レベリング剤、酸化防止剤、その他の添加剤等を配合することができる。上述した各成分を配合した三本ロール等で均一に混合して感光性樹脂組成物を製造することができる。こうして得られた感光性樹脂組成物は、プリント配線基板の層間絶縁やソルダーレジスト等として使用される。

【0015】本発明の感光性樹脂組成物は、ハロゲン化合物を含まないため燃焼時における有毒ガスである臭化

水素を発生させることがない。この感光性樹脂組成物をプリント配線基板に所望の厚さに塗布した後、60~80℃で15~60分間加熱乾燥して有機溶剤を揮散させる。次いで紫外線を照射し必要部分を硬化させた後、有機溶剤もしくは希アルカリ水溶液で未露光部を溶解除去し、熱硬化させて樹脂被膜を形成することができる。

【0016】

【発明の実施形態】次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例において「部」とは「重量部」を意味する。

【0017】実施例1

エポキシアクリレート樹脂(ノボラック系K-48C、酸価63、固形分60重量%)100部、エポキシ樹脂(CNE200EL、エポキシ当量200)40部、トリメチロールプロパントリアクリレート10部、イルガーキュア-907(チバガイギー社製、商品名)8部、ジシアンジアミド1部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.25部、硫酸バリウム10部、水酸化アルミニウム10部、赤リン(フェノール樹脂コート、赤リン含有量85重量%)25部を混合し、さらに三本ロールミルで均一に混合して感光性樹脂組成物を製造した。

【0018】実施例2

エポキシアクリレート樹脂(ノボラック系K-48C、酸価63、固形分60重量%)100部、エポキシ樹脂(CNE200EL、エポキシ当量200)40部、トリメチロールプロパントリアクリレート10部、イルガーキュア-907(チバガイギー社製、商品名)8部、ジシアンジアミド1部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.25部、硫酸バリウム10部、水酸化アルミニウム10部、赤リン(フェノール樹脂コート、赤リン含有量85重量%)50部を混合し、さらに三本ロールミルで均一に混合して感光性樹脂組成物を製造した。

【0019】実施例3

エポキシアクリレート樹脂(トリフェノールメタン系TCR1025、酸価103、固形分60重量%)100部、エポキシ樹脂(CNE200EL、エポキシ当量200)40部、トリメチロールプロパンアクリレート10部、イルガーキュア-907(チバガイギー社製、商品名)8部、ジシアンジアミド1部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.25部、硫酸バリウム10部、水酸化アルミニウム10部、赤リン(フェノール樹脂コート、赤リン含有量85重量%)25部を混合し、さらに三本ロールミルで均一に混合して感光性樹脂組成物を製造した。

【0020】比較例1

エポキシアクリレート樹脂(ノボラック系K-48C、酸価63、固形分60重量%)100部、臭素化エポキシ樹脂(BREN-Sエポキシ当量285)60部、トリメチロールプロパントリアクリレート10部、イルガーキュア-907(チバガイギー社製、商品名)8部、ジシアンジア

ミド 1部、2-エチル-4メチルイミダゾール 0.25 部、硫酸バリウム10部、水酸化アルミニウム10部を混合し、さらに三本ロールミルで均一に混合して感光性樹脂組成物を製造した。

【0021】実施例1～3および比較例で製造した感光性樹脂組成物の溶液を、予め銅箔パターン形成した基板に、スクリーン印刷により膜厚60 μ mに塗布した。その後、80℃の熱風循環式乾燥機で25分間乾燥させ、有機溶剤を揮散させた後、所望のパターンマスクを通して露光

量 300mJの紫外線照射し、1%炭酸ナトリウム(30℃、スプレー圧 1.0kg/cm²)で60秒間現像を行った。次いで150℃の熱風循環式乾燥機で60分間乾燥させ樹脂被膜を得た。現像性および樹脂被膜の特性評価結果を表1に示した。いずれも本発明が優れており、本発明の効果を確認することができた。

【0022】

【表1】

(単位)

特性	実施例			比較例
	1	2	3	
難燃性 (UL-94) * ¹	V-0	V-0	V-0	V-0
現像性 * ²	◎	○	◎	△
密着性 * ³				
初期	◎	◎	◎	◎
熱劣化後 * ⁴	◎	◎	◎	△
鉛筆硬度 (H) * ⁵	6	5	6	6
半田耐熱性 * ⁶				
A処理	◎	◎	◎	◎
B処理	◎	○	◎	○
絶縁抵抗 ($\times 10^{12} \Omega$) * ⁷	5.0	2.0	4.5	2.0

*1 : UL94 難燃性試験に準じて測定した。

*2 : 現像を行った後未露光部の除去状態を評価した。

◎印…完全に現像、○印…一部現像残有り、△印…全体的に現像残有り。

*3 : JIS-D-0202に準じて測定した。

*4 : 特に180℃、200Hの条件で乾燥させた被膜について測定した。

*5 : JIS-K-5400に準じて測定した。

*6 : 下記したAおよびBの処理後、260℃は半田浴中に30秒間浸漬しフクレの有無を評価した。◎印…フクレなし、△印…一部フクレ有り。A処理：煮沸 4時間処理、B処理：120℃、2気圧の水蒸気中 2時間処理。

*7 : JIS-C-6481に準じて測定した。

【0023】

【発明の効果】以上の説明および表1から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物は、ハロゲン化合物を含まないため、燃焼時の有毒ガスの発生がなく、耐熱性、

耐湿性、密着性、難燃性に優れたものであり、プリント配線基板用の層間絶縁やソルダーレジスト等に好適なものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H05K 3/46

識別記号

庁内整理番号

FI

H05K 3/46

技術表示箇所

T

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-258446

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
G03F 7/004
G03F 7/004
G03F 7/027
H05K 3/28
H05K 3/46

(21)Application number : 08-093597

(71)Applicant : TOSHIBA CHEM CORP

(22)Date of filing : 22.03.1996

(72)Inventor : HANAMURA KENICHIRO
KOBAYASHI MIDORI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a halogen-free compsn. preventing the generation of hydrogen bromide as harmful gas at the time of combustion and having improved heat and moisture resistances, adhesion and flame resistance by using a specified amt. of red phosphorus and an inorg. filler.

SOLUTION: This compsn. contains epoxy acrylate resin, epoxy resin, a diluent, a curing agent, a curing accelerator, a sensitizer, red phosphorus and an inorg. filler as essential components and the amt. of the red phosphorus is 0.5-20wt.% of the total amt. of this compsn. The red phosphorus is, e.g. simple red phosphorus, red phosphorus coated with a resin or an inorg. compd. such as aluminum hydroxide, magnesium hydroxide or titanium dioxide or red phosphorus contg. the inorg. compd. in a dispersed state. A mixture of two or more kinds of such components may be used. The inorg. filler is not especially limited. it is, e.g. talc, silica alumina or aluminum hydroxide and a mixture of two or more kinds of such components may be used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Use epoxy acrylate resin, the (B) epoxy resin, the (C) diluent, the (D) curing agent, the (E) hardening accelerator, the (F) sensitizer, (C) red phosphorus, and the (H) inorganic bulking agent as an indispensable component, it is the red phosphorus of the above (G) to the whole resin constituent. Photopolymer constituent characterized by coming to contain at 0.5 - 20% of the weight of a rate.

[Translation done.]

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is used as layer insulation, a solder resist, etc. of a printed-circuit board, and relates to the photopolymer constituent excellent in thermal resistance, moisture resistance, adhesion, and fire retardancy excluding a halogenated compound.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is not only hard to burn, but importance moves from the fire-resistant regulation required of the electrical and electric equipment and electronic parts to low-pollution nature, low venosity, and safety with a rise of the interest about a global environmental problem and the safety problem over the body, and toxic gas and fuming reduction are being demanded. In the layer insulation resin for printed-circuit boards, or a solder resist, the demand to halogenation is increasing also about the photopolymer constituent with which the halogenated compound currently used as a flame retarder is used for them although most is a bromine system and the derivatives (bromination epoxy resin etc.) centering on tetrabromobisphenol A are used widely. When a nitrogen system, a phosphorus system, an inorganic system compound, etc. are mentioned and it considers as the layer insulation resin for printed-circuit boards as a non-halogen series flame retardant, generally, as for the effect on resin hardening, and a phosphorus system, a nitrogen system has technical problems, such as a damp-proof fall, and utilization is the difficult present condition.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of the above-mentioned situation, and does not have generating of the hydrogen bromide which is the harmful gas at the time of combustion by the halogen free-lancer, and it is going to offer the photopolymer constituent used for the layer insulation resin for printed-circuit boards excellent in thermal resistance, moisture resistance, adhesion, and fire retardancy, or a solder resist.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Without using a halogenated compound as a flame retarder, as a result of advancing research wholeheartedly in order to attain the above-mentioned purpose, by using red phosphorus and an inorganic bulking agent, this invention persons find out that the above-mentioned purpose is attained, and complete this invention. Namely, this invention uses (A) epoxy acrylate resin, the (B) epoxy resin, the (C) diluent, the (D) curing agent, the (E) hardening accelerator, the (F) sensitizer, (G) red phosphorus, and the (H) inorganic bulking agent as an indispensable component, and is the red phosphorus of the above (G) to the whole resin constituent. It is the photopolymer constituent characterized by coming to contain at 0.5 - 20% of the weight of a rate.

[0005] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0006] Each component of the photopolymer constituent of this invention is explained.

[0007] Partial saturation monocarboxylic acid is made to react to the resultant which made partial saturation monocarboxylic acid react to an epoxy resin, or an epoxy resin as (A) epoxy acrylate resin used for this invention, and that what is necessary is just the resultant to which

the polybasic acid anhydride was made to add further, it is not restricted especially and can be used widely. as a polybasic acid anhydride which the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, a novolak mold epoxy resin, a polyfunctional epoxy resin, etc. are mentioned, and an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, cinnamic acid, a sorbic acid, etc. are mentioned as unsaturated carboxylic acid used here as an epoxy resin used here, and is used here, a maleic-anhydride etc. can be mentioned and these epoxy acrylate resin is independent — or — Two or more sorts can use it, mixing.

[0008] As a (B) epoxy resin used for this invention, it is in a molecule. That what is necessary is just the compound which has two epoxy groups, the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, a novolak mold epoxy resin, a polyfunctional epoxy resin, etc. are mentioned, and it is not restricted especially, and can be used widely. these epoxy resins are independent — or — Two or more sorts can use it, mixing. [0009] As a (C) diluent used for this invention, it is in a molecule. That what is necessary is just an unsaturated compound or an organic solvent etc. which has two ethylenic linkages, it is not restricted especially and can be used widely. And it is desirable to use an unsaturated compound and an organic solvent together. as a concrete unsaturated compound, trimethylolpropane triacrylate, hexandiol acrylate, diallyl phthalate, a triaryl SHIANU rate, diallyl isophthalate, etc. are mentioned, and these are independent — or — Two or more sorts can use it, mixing. moreover, as a concrete organic solvent, ethylene glycol monoalkyl ether, diethylene-glycol monoalkyl ether, ethylene glycol dialkyl ether, diethylene-glycol dialkyl ether, ethylene glycol monoalkyl ether acetate, diethylene-glycol monoalkyl ether acetate, petroleum naphtha, etc. are mentioned, and these are independent — or — Two or more sorts can use it, mixing.

[0010] It is not restricted that what is necessary is [especially] just the compound usually used for hardening of an epoxy resin as a (D) curing agent used for this invention. as a concrete curing agent, as an amine system, phenol novolak resin, cresol novolak resin, bisphenol A mold novolak resin, etc. are mentioned, and, as for these, a diacylamide, aromatic amine, etc. are independent as a phenol resin system — or — Two or more sorts can use it, mixing.

[0011] It is not restricted that what is necessary is [especially] just the compound usually used for the promotion of hardening of an epoxy resin as a (E) hardening accelerator used for this invention. as a concrete hardening accelerator, 2-methylimidazole, 2-undecylimidazole, 2-pentadecylimidazole, 2-phenylimidazole, 1-benzyl-2-methylimidazole, a 1-cyano ethyl-2-ethyl imidazole, etc. are mentioned, and these are independent — or — Two or more sorts can use it, mixing.

[0012] It is not restricted especially that what is necessary is just the compound usually used for the photo-curing of epoxy acrylate resin as a (F) sensitizer used for this invention, as a concrete sensitizer, the thing of for example, a benzoin ether system, a benzophenone system, a ketal system, an acetophenone system, and a thioxan ton system etc. is mentioned, and these are independent — or — Two or more sorts can use it, mixing.

[0013] as (G) red phosphorus used for this invention, distribution or the red phosphorus which carried out the coat, the red phosphorus which carried out the resin coat are mentioned in inorganic compounds, such as red phosphorus independence, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, and titanium oxide, and these are independent — or — Two or more sorts can use it, mixing. The blending ratio of coal of this red phosphorus is the whole resin constituent. It is desirable to blend so that it may contain at 0.5 - 20% of the weight of a rate. The blending ratio of coal At less than 0.5 % of the weight, if sufficient fire retardancy and adhesion are not acquired and it exceeds 20 % of the weight, an electrical property falls and is not desirable.

[0014] there is especially nothing that is restricted as a (H) inorganic bulking agent used for this invention, talc, a silica, an alumina, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, a calcium carbonate, etc. are mentioned as a concrete thing, and these are independent — or — Two or more sorts can use it, mixing. It is desirable to blend so that it may contain at the blending ratio of coal of this inorganic bulking agent and 10 - 50% of the weight of a rate of the whole resin constituent. It becomes [fire retardancy with the blending ratio of coal sufficient at less than 10 % of the weight, thermal resistance, and moisture resistance are not acquired, and if it exceeds

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2007/02/27

JP.09-258446A [DETAILED DESCRIPTION]

3/4 ページ

50 % of the weight, resin viscosity will increase, and spreading nonuniformity and a void occur, and [poor [thickness] and is not desirable. Although the photopolymer constituent of this invention uses (A) epoxy acrylate resin, the (B) epoxy resin, the (C) diluent, the (D) curing agent, the (E) hardening accelerator, the (F) sensitizer, (G) red phosphorus, and the (H) inorganic bulking agent as an indispensable component, it can blend a color pigment, a defoaming agent, a leveling agent, an antioxidant, other additives, etc. in the range which is not contrary to the purpose of this invention if needed. It can mix to homogeneity with the 3 rolls which blended each component mentioned above, and a photopolymer constituent can be manufactured. In this way, the obtained photopolymer constituent is used as layer insulation, a solder resist, etc. of a printed-circuit board.

[0015] Since the photopolymer constituent of this invention does not contain a halogenated compound, it does not generate the hydrogen bromide which is a toxic gas at the time of combustion. After applying this photopolymer constituent to the thickness of the request to a printed-circuit board, stoving is carried out for 15 - 60 minutes at 60-80 degrees C, and an organic solvent is vaporized. Subsequently, after irradiating ultraviolet rays and stiffening a need part, in an organic solvent or a dilute-alkali water solution, dissolution removal is carried out, heat curing of the unexposed part can be carried out, and a resin coat can be formed.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Next, this invention is not limited by these examples although an example explains this invention concretely. In the following examples and examples of a comparison, the "section" means the "weight section."

[0017] Example 1 epoxy-acrylate resin 100 (novolak system K-48C, acid number 63, 60 % of the weight of solid content) Section. The epoxy resin (CNE200EL and weight per epoxy equivalent 200) 40 section, the trimethylolpropane triacrylate 10 section and IRUGAKYUA 907 (the Ciba-Geigy make —) The trade name 8 section, dicyandiamide The one section, 2-ethyl-4-methylimidazole 0.25 Section. The barium-sulfate 10 section, the aluminum-hydroxide 10 section, and the red phosphorus (phenol resin coat, 85 % of the weight of red phosphorus contents) 25 section were mixed, it mixed to homogeneity by the 3 more roll mill, and the photopolymer constituent was manufactured.

[0018] Example 2 epoxy-acrylate resin 100 (novolak system K-48C, acid number 63, 60 % of the weight of solid content) Section. The epoxy resin (CNE200EL, weight per epoxy equivalent 200) 40 section, the trimethylolpropane triacrylate 10 section and IRUGAKYUA 907 (the Ciba-Geigy make —) The trade name 8 section, dicyandiamide The one section, 2-ethyl-4-methylimidazole 0.25 Section. The barium-sulfate 10 section, the aluminum-hydroxide 10 section, and the red phosphorus (phenol resin coat, 85 % of the weight of red phosphorus contents) 50 section were mixed, it mixed to homogeneity by the 3 more roll mill, and the photopolymer constituent was manufactured.

[0019] Example 3 epoxy-acrylate resin 100 (the TORIFE Norian methane system TCR1025, acid number 103 60 % of the weight of solid content) Section. The epoxy resin (CNE200EL and weight per epoxy equivalent 200) 40 section, the trimethylolpropane triacrylate 10 section and IRUGAKYUA 907 (the Ciba-Geigy make —) The trade name 8 section, dicyandiamide The one section, 2-ethyl-4-MECHIMERU imidazole 0.25 Section. The barium-sulfate 10 section, the aluminum-hydroxide 10 section, and the red phosphorus (phenol resin coat, 85 % of the weight of red phosphorus contents) 25 section were mixed, it mixed to homogeneity by the 3 more roll mill, and the photopolymer constituent was manufactured.

[0020] Example of comparison 1 epoxy-acrylate resin 100 (novolak system K-48C, acid number 63, 60 % of the weight of solid content) Section. The bromination epoxy resin (BREN-S weight per epoxy equivalent 285) 60 section, the trimethylolpropane triacrylate 10 section, and IRUGAKYUA 907 (Ciba-Geigy make, trade name) 8 The section, dicyandiamide The one section, 2-ethyl-4-methylimidazole 0.25 The section, the barium-sulfate 10 section, and the aluminum-hydroxide 10 section were mixed, it mixed to homogeneity by the 3 more roll mill, and the photopolymer constituent was manufactured.

[0021] The solution of the photopolymer constituent manufactured in examples 1-3 and the example of a comparison was applied to the substrate which carried out copper foil pattern

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2007/02/27

JP.09-258446A [DETAILED DESCRIPTION]

4/4 ページ

formation beforehand by screen-stencil at 60 micrometers of thickness. Then, after making it dry for 25 minutes with a 80-degree C hot blast circulation type dryer and vaporizing an organic solvent, it lets a desired pattern mask pass, and it is light exposure. 300mJ carried out UV irradiation and development was performed for 60 seconds by 1 % sodium carbonate (30 degrees C, spray pressure 1.0kg/cm2). Subsequently, it was made to dry for 60 minutes with the hot blast circulation type dryer of 150 **, and the resin coat was obtained. The characterization result of development nature and a resin coat was shown in Table 1. All are excellent in this invention and the effectiveness of this invention was able to be checked.

[0022]

[Table 1]

(単位)

特性	例	実施例	比較例
	1	2	3
難燃性 (UL-94) *	V-0	V-0	V-0
残炭性 *	○	○	○
密着性 *			
初期	○	○	○
熱劣化後 *	○	○	○
鉛筆硬度 (H) *	6	5	6
半田耐熱性 *			
A処理	○	○	○
B処理	○	○	○
絶縁抵抗 (×10 ⁹ Ω) *	5.0	2.0	4.5
			2.0

*1 It measured according to the UL94 fire-retardancy test.

*2 : after developing negatives, the removal condition of an unexposed part was evaluated.

O Mark — They are completely development and O mark. — They are those with *****, and * mark a part. — On the whole, they are those with *****,

*3 : it measured according to JIS-D -0202.

*4 : it measured especially about the coat dried on condition that 180 ** and 200 H.

*5 : it measured according to JIS-K-5400.

*6 : after processing of A and B which carried out the following. 260 ** was immersed for 30 seconds during the solder bath, and evaluated the existence of blistering. O Mark — Blistering nothing. * mark — They are those with blistering a part. A processing: Boiling 4-hour processing and B processing: 120 ** and 2 with inside of the steam of an atmospheric pressure 2-hour processing.

*7 : it measured according to JIS-C -6481.

[0023]

[Effect of the Invention] Since the photopolymer constituent of this invention does not contain a halogenated compound, it does not have generating of the toxic gas at the time of combustion, is excellent in thermal resistance, moisture resistance, adhesion, and fire retardancy, and suitable for layer insulation, a solder resist, etc. for printed-circuit boards, and that clearly from the above explanation and Table 1.

[Translation done.]